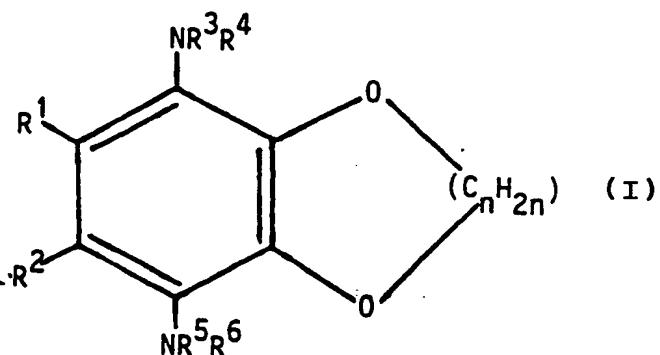


(51) Internationale Patentklassifikation 5 : A61K 7/13, C07D 319/18 C07D 321/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/12562 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. November 1990 (01.11.90)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/00596 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 1990 (17.04.90)		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.	
(30) Prioritätsdaten: P 39 13 477.6 24. April 1989 (24.04.89) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).		(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-4010 Hilden (DE). LIESKE, Edgar [DE/DE]; Hunsrückenstraße 40, D-4000 Düsseldorf (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Straße 113, D-4000 Düsseldorf-Hellerhof (DE).	

(54) Title: HAIR COLORANTS

(54) Bezeichnung: HAARFÄRBEMITTEL



(57) Abstract

Hair colorants based on oxidation colorants in a cosmetic vehicle contain as the developer 2,3-alkylene dioxy-p-phenylene diamines of the formula (I) in which R¹ and R² are independently hydrogen, halogen atoms or alkyl groups with 1-4 C atoms, R³, R⁴, R⁵ and R⁶ are independently hydrogen, alkyl groups with 1-4 C atoms or hydroxyalkyl groups with 2-4 C atoms and n is a whole number from 2 to 4, or their salts, and customary coupling components, especially those from the group of aminophenols, resorcines, naphthols and/or dihydroxy naphthalines. They provide hues of particularly great intensity and light-fastness.

(57) Zusammenfassung

Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen in einem kosmetischen Träger enthalten als Entwicklerkomponente 2,3-Alkylendioxy-p-phenyldiamine der Formel (I), in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogenatome oder Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 - 4 C-Atomen sind und n eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, oder deren Salze sowie übliche Kupplerkomponenten, besonders solche aus der Gruppe der Aminophenole, Resorcine, Naphthole und/oder Dihydroxynaphthaline. Sie bilden Farbtöne von besonders hoher Intensität und Lichtechntheit aus.

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IT	Italien	SD	Sudan
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MC	Monaco		

- 1 -

"Haarfärbemittel"

Die Erfindung betrifft neue Haarfärbemittel auf der Basis von Oxidationsfarbstoffen, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte 2,3-Alkylendioxy-p-phenyldiamine enthalten.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationshaar-färbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheits-eigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Haarfärbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden Entwickler-substanzen und Kupplersubstanzen eingesetzt. Die Entwicklerkompo-nenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie fol-gende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermö-gen auf menschlichem Haar besitzen, wobei keine merklichen Unter-schiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen. Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwell-flüssigkeiten. Schließlich sollen sie die Kopfhaut nicht zu sehr

...

- 2 -

anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

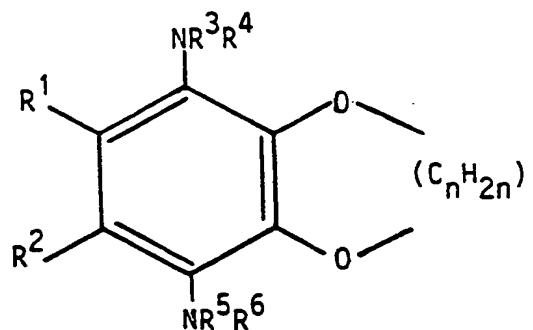
Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate und 4-Aminopyrazolonderivate eingesetzt. Als sogenannte Kupplersubstanzen werden m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone verwendet.

Besonders wichtig sind die Intensität der bei der oxidativen Kupplung gebildeten Farbnuancen und die Echtheitseigenschaften, insbesondere die Lichtechnik.

p-Phenyldiamin ist seit langem als Entwicklerkomponente für Oxidationshaarfärbemittel bekannt und es entwickelt auch mit vielen Kupplern intensive und stabile Färbungen. Derivate des p-Phenyldiamins verhalten sich jedoch in dieser Hinsicht meist weniger günstig als der Grundkörper. Es war daher überraschend, daß die neu aufgefundenen Entwicklerkomponenten mit sehr vielen Kupplern noch intensivere Oxidationsfärbungen mit noch besseren Echtheitseigenschaften ausbilden.

Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten in einem kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukt wenigstens eine Verbindung der Formel I

(I)



- 3 -

in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogenatome oder Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen und R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 - 4 C-Atomen sind und n eine ganze Zahl von 2 - 4 ist, oder deren Salz, als Entwicklerkomponente enthalten ist.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil literaturbekannt; so ist z. B. das 5,8-Diamino-benzo-1,4-dioxan (2,3-Ethylendioxy-p-phenylen diamin) aus J. Chem. Soc. (London), 1954, Seite 20 - 21, bekannt. Andere Verbindungen der Formel I lassen sich nach literaturbekannten Verfahren herstellen. So lässt sich z. B. das 6,9-Diamino-3,4-dihydro-2H-1,5-benzodioxepin (2,3-Propylendioxy-p-phenylen diamin) aus 7,8-Dibrom-3,4-dihydro-2H-1,5-benzodioxepin, dessen Herstellung in J. Chem. Soc. (B), 1971, Seite 1239 - 1240 beschrieben ist, durch Nitrierung und katalytische Reduktion mit Wasserstoff erhalten (vgl. Beispiel 1.1).

Die Synthese der Verbindung der Formel I, in welcher R¹ und R² Chlor, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ Wasserstoff und n = 2 ist, ist ebenfalls in J. Chem. Soc. (London), 1954, Seite 21 (Verb. XIV), beschrieben.

Wegen der besonders leichten Zugänglichkeit und der guten Anwendungseigenschaften sind die Verbindungen der Formel I, in welchen R¹ und R² Wasserstoff, Brom oder Chlor, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ Wasserstoff und -C_nH_{2n}- eine Ethylen- oder 1,3-Propylengruppe ist, und deren wasserlösliche Salze bevorzugt. 5,8-Diamino-benzo-1,4-dioxan ist eine ganz besonders bevorzugte Verbindung der Formel I.

...

- 4 -

Die Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze eignen sich als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ; sie vermögen daher unter Einwirkung von Oxidationsmitteln Farbstoffe auszubilden. Besonders intensive und brillante Farbstoffe werden jedoch durch oxidative Kupplung in Gegenwart von sogenannten Kupplerkomponenten gebildet. Als Kuppler eignen sich alle Verbindungen, die als Kuppler für z. B. p-Phenyldiamin bekannt sind; dies sind in erster Linie aromatische Amine und Phenole, die in m-Position eine weitere Amino- oder Hydroxylgruppe tragen sowie Naphthole, Dihydroxynaphthaline, Aminopyridine, Aminopyrazolone und deren Derivate. Besonders lichtechte Haaranfärbungen werden erhalten, wenn die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel Kupplerkomponenten enthalten, die aus den Substanzklassen der Aminophenole, Resorcine, Naphthole oder Dihydroxynaphthaline ausgewählt sind.

Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten aus der Klasse der Aminophenole sind das 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, das 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol und das 2,4-Dichlor-3-aminophenol.

Innerhalb der Klasse der Resorcine ist das Resorcin selbst besonders bevorzugt. Das Naphthol-1 stellt eine besonders geeignete Kupplerkomponente aus der Gruppe der Naphthole dar. Unter den Dihydroxynaphthalinen ist das 1,7-Dihydroxynaphthalin besonders bevorzugt.

Zur Modifikation der Farbnuance sind nicht nur die genannten Kupplerverbindungen geeignet, sondern auch weitere, literaturbekannte Entwicklerverbindungen und direktziehende Haarfärbstoffe.

...

Geeignete Entwicklerkomponenten sind vor allem aromatische Amine, die in ortho- oder para-Position eine zweite, substituierte oder freie Aminogruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Oxyalkyl- oder eine Thioethergruppe tragen sowie Diaminopyridine, 4-Aminopyrazolone und 2,4,5,6-Tetraaminopyridine. Als direktziehende Haarfärbstoffe sind z. B. Nitrophenylen diaminderivate, Anthrachinonfärbstoffe oder Indophenole geeignet.

Die 2,3-Alkyldioxy-p-phenylen diamine der Formel (I) können entweder als solche oder in Form ihrer wasserlöslichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. als Hydrochloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate oder Citrate isoliert und in Haarfärbemitteln eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Entwickler-Substanzen und die Kupplersubstanzen im allgemeinen in äquimolaren Mengen eingesetzt, ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfärbstoffvorprodukte ist jedoch nicht nachteilig, so daß Entwickler-Substanzen und Kupplersubstanzen in einem Molverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 eingesetzt werden können. Die erfindungsgemäß einzusetzenden 2,3-Alkyldioxy-p-phenylen diamine der Formel (I) oder deren Salze können in einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels verwendet werden. Es ist dabei nicht erforderlich, daß die Verbindungen der Formel (I) einheitliche Verbindungen sind. Vielmehr können auch Gemische der Verbindungen zum Einsatz kommen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfärbstoffvorprodukte und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe in einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch

...

- 6 -

tensidhaltige, schäumende Lösungen, z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind z. B. Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, alpha-Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Ethylenoxid-anlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäuren und Alkylphenole, Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartialglyceride, Fettsäure-alkanolamide sowie Verdickungsmittel wie z. B. Methyl- oder Hydroxyethylcellulose, Stärke, Fettalkohole, Paraffinöle, Fettsäuren, ferner Parfümöle und haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothenäure und Cholesterin.

Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt. Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% des gesamten Färbemittels in den Träger eingemischt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel sind Cremehaarfärbemittel in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von
1 bis 10 Millimol pro 100 g an Entwicklerkomponenten,
1 bis 10 Millimol pro 100 g an Kupplerkomponenten,
1 bis 10 Gew.-% eines Alkyl(C₁₀-C₁₈)-sulfat- oder
Alkyl(C₁₀-C₁₆)-ethersulfattensids,
5 bis 20 Gew.-% eines Fettalkohols oder Fettalkoholgemisches mit

...

- 7 -

12 bis 18 C-Atomen,
0,1 bis 2 Gew.-% eines Oxidationsinhibitors, bevorzugt aus der
Gruppe Alkalisulfit, Alkaliascorbat oder
Alkali-dithionit
sowie Ammoniak in einer Menge, um den pH-Wert der Emulsion auf
einen Wert zwischen 8 und 10 einzustellen.

Das genannte Alkylsulfat- oder Alkylethersulfattensid kann als Alkali-, Ammonium- oder Alkanolammoniumsalz mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe vorliegen, z. B. als Natrium-, Triethanolammonium- oder Isopropanolammoniumsalz. Als Alkyl-C₁₀-C₁₆-ethersulfattensid kann ein Schwefelsäuremonoestersalz eines Anlagerungsproduktes von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an einen C₁₀-C₁₆-Fettalkohol eingesetzt werden.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxid-anlagerungsprodukten mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig von der Art der kosmetischen Zubereitung, z. B. als Creme, Gel oder Shampoo, im schwach sauren, neutralen oder alkalischen Milieu erfolgen. Bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem pH-Bereich von 8 bis 10. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 °C und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch

...

- 8 -

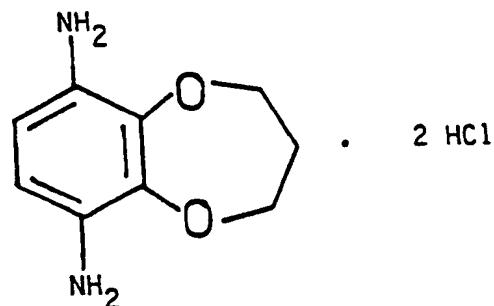
Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

1. Herstellungsbeispiel

1.1 Herstellung von 6,9-Diamino-3,4-dihydro-2H-1,5-benzodioxepin-dihydrochlorid

1. Stufe

In einem 250 ml Rührkolben wurden 70 ml Salpetersäure ($D = 1,52$) gegeben und bei einer Temperatur von 0 °C (± 5 °C) wurden 13 g 7,8-Dibrom-3,4-dihydro-2H-1,5-benzodioxepin (nach J. Chem. Soc. (8) 1971, 1235) portionsweise zugegeben. Die Mischung wurde noch 1,5 Stunden gerührt und dann auf Eis gegossen. Es bildete sich ein Niederschlag, der abfiltriert, bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute an 7,8-Dibrom-6,9-dinitro-3,4-dihydro-2H-1,5-benzodioxepin betrug 15,5 g (92,7 % d. Th.). Das Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 283 °C.

2. Stufe

Eine Suspension von 8,0 g 7,8-Dibrom-6,9-dinitro-3,4-dihydro-2H-1,5-benzodioxepin in 100 ml Ethanol wurde nach Zugabe von 50 ml Wasser und 1,76 g Natriumhydroxid sowie von 0,6 g Palladium auf Aktivkohle (5 % Pd) als Katalysator in Gegenwart von Wasserstoffgas reduziert, wobei gleichzeitig die Bromatome gegen Wasserstoff ausgetauscht wurden.

...

- 10 -

Nach ca. 7 Stunden war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Der Ansatz wurde dann mit 3900 ml Wasser verdünnt und der Katalysator durch Filtration abgetrennt. Nach Zugabe von 50 ml 50%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung wurde das Filtrat zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert. Die Lösung in Toluol wurde mit wäßriger Salzsäure extrahiert und die salzauren, wäßrigen Extrakte zur Trockene eingeengt.

Ausbeute: 1,75 g (35 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 230 - 250 °C (unter Zersetzung).

2. Anwendungsbeispiele

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Fettalkohol C ₁₂ -14	10,0 g
Fettalkohol C ₁₂ -14 + EO-sulfat,	
Na-Salz, 28%ig	25,0 g
Wasser	60,0 g
Entwicklerkomponente	7,5 mMol
Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	1,0 g
konzentrierte Ammoniak-Lösung	bis pH = 9,5
Wasser	ad 100 g

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

...

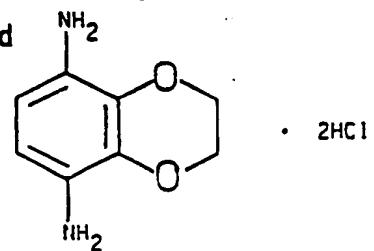
- 11 -

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergraut, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 °C belassen. Nach Beendigung des Färbevorganges wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Als erfindungsgemäße Entwicklerkomponenten wurden eingesetzt:

E1: 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan-dihydrochlorid



E2: 6,9-Diamino-3,4-dihydro-2H-1,5-benzodioxepindihydrochlorid (gemäß Beispiel 1)

Als Kuppler wurden die aus Tabelle I ersichtlichen Verbindungen eingesetzt. Dabei wurden die aus Tabelle II ersichtlichen Haaranfärbungen erhalten.

Tabelle I: Kupplerkomponenten

K 1: Resorcin

K 2: 5-Amino-2-methylphenol

K 3: 2-Chlor-3-amino-6-methylphenol

K 4: 1-Naphthol

K 5: 5-Amino-2-methyl-4-chlorphenol

K 6: 2,7-Dihydroxynaphthalin

...

- 12 -

K 7: 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan
 K 8: 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
 K 9: 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin
 K10: m-Aminophenol
 K11: 4-Chlorresorcin
 K12: 1,5-Dihydroxynaphthalin
 K13: 2,4-Dichlor-3-aminophenol
 K14: 1,7-Dihydroxynaphthalin
 K15: 1-Phenyl-3-aminopyrazolon-5

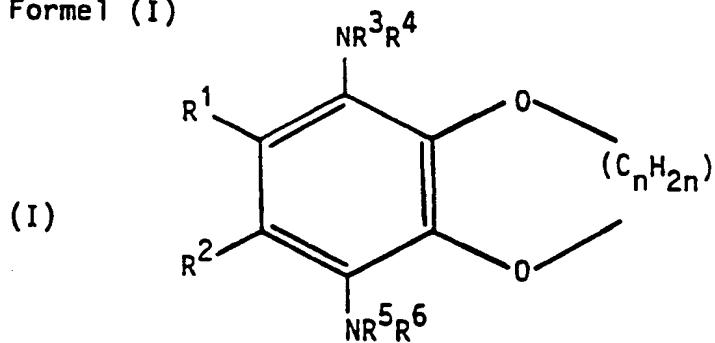
Tabelle II

<u>Beispiel Nr.</u>	<u>Entwickler</u>	<u>Kuppler</u>	<u>erhaltener Farbton</u>
2.1	E1	K1	dunkelbraun
2.2	E2	K1	olivbraun
2.3	E1	K2	dunkelviolett
2.4	E2	K2	magenta
2.5	E1	K3	dunkelviolett
2.6	E2	K3	mattviolett
2.7	E1	K4	blauschwarz
2.8	E1	K5	dunkelviolett
2.9	E1	K6	braungrau
2.10	E1	K7	blauschwarz
2.11	E1	K8	violettbraun
2.12	E1	K9	graublau
2.13	E1	K10	grauschwarz
2.14	E1	K11	dunkelbraun
2.15	E1	K12	graubau
2.16	E1	K13	schwarzblau
2.17	E1	K14	blauschwarz
2.18	E1	K15	rehbraun

...

Patentansprüche

1. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukt wenigstens eine Verbindung der Formel (I)



in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogenatome oder Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen und R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 - 4 C-Atomen sind und n eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, oder deren Salz als Entwicklungskomponente enthalten ist.

2. Haarfärbemittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukt wenigstens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R¹ und R² Wasserstoff, Brom oder Chlor, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ Wasserstoff und (C_nH_{2n}) eine Ethylen- oder 1,3-Propylengruppe ist, oder deren wasserlösliches Salz enthalten ist.

3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte wenigstens eine Verbindung

...

der Formel I sowie weitere, übliche Entwickler- und Kupplerkomponenten enthalten sind.

4. Haarfärbemittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Kupplerkomponenten ausgewählt sind aus der Gruppe der Aminophenole, Resorcine, Naphthole und/oder Dihydroxynaphthaline.
5. Haarfärbemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Kupplerkomponenten ausgewählt sind aus der Gruppe der Verbindungen 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, Resorcin, Naphthol-1 und 1,7-Dihydroxynaphthalin.
6. Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Molverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sind und der Gehalt an Oxidationshaarfärbvorprodukten 0,2 - 5 Gew.-% des Haarfärbemittels sowie der Gehalt an Verbindungen der Formel I oder deren Salzen 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 90/00596

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. ⁵ A 61K 7/13, C 07 D 319/18, C 07 D 321/00

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl.	A 61K, C 07 D
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	EP, A, 0004366 (HENKEL) 3 October 1979 see claims; page 5, lines 1-13; examples K7, K8	1-4
Y	Melliand Textilberichte, volume 40, No. 4, April 1959, H.C.A. Van Beek et al.: "Einige Azofarbstoffe, von Benzo -1:4 - Dioxan abgeleitet", pages 417-419 see page 417, left-hand column, paragraphs 4, 5; table I, compound I	1-4
A	GB, A, 1005899 (KALLE AG) 29 September 1965 see example 5; formula 6	1

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

13 June 1990 (13.06.90)

Date of Mailing of this International Search Report

6 July 1990 (06.07.90)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9000596
SA 36002

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 29/06/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A- 0004366	03-10-79	DE-A, C AT-B-	2813076 362883	11-10-79 25-06-81
GB-A- 1005899		BE-A- CH-A- DE-A- FR-A- NL-A- US-A-	650109 439961 1693195 1406131 6407303 3416925	04-01-65 12-08-71 07-01-65

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

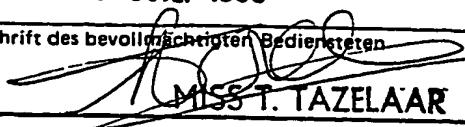
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/00596

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
Int.Cl ⁵ A 61 K 7/13, C 07 D 319/18, C 07 D 321/00					
II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete					
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Klassifikationssystem</th> <th>Recherchierter Mindestprüfstoff⁷ Klassifikationssymbole</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Int.Cl.⁵</td> <td>A 61 K, C 07 D</td> </tr> </tbody> </table>		Klassifikationssystem	Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ Klassifikationssymbole	Int.Cl. ⁵	A 61 K, C 07 D
Klassifikationssystem	Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ Klassifikationssymbole				
Int.Cl. ⁵	A 61 K, C 07 D				
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸					
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹					
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³			
Y	EP, A, 0004366 (HENKEL) 3. Oktober 1979 Siehe Ansprüche; Seite 5, Zeilen 1-13; Beispiele K7, K8 --	1-4			
Y	Melliand Textilberichte, Band 40, Nr. 4, April 1959, H.C.A. Van Beek et al.: "Einige Azofarbstoffe, von Benzo-1:4-Dioxan abgeleitet", Seiten 417-419 siehe Seite 417, linke Spalte, Absätze 4,5; Tabelle I, Verbindung I --	1-4			
A	GB, A, 1005899 (KALLE AG) 29. September 1965 Siehe Beispiel 5; Formel 6 -----	1			

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. Juni 1990	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06 JUIL. 1990
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevoilimächtigten Bediensteten  MISS T. TAZELAAR

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

**EP 9000596
SA 36002**

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

**Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 29/06/90.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0004366	03-10-79	DE-A, C AT-B-	2813076 362883	11-10-79 25-06-81
GB-A- 1005899		BE-A- CH-A- DE-A- FR-A- NL-A- US-A-	650109 439961 1693195 1406131 6407303 3416925	04-01-65 12-08-71 07-01-65